

**(54) FORMED MATERIAL OF SQUID CHITIN**

(11) 4-222222 (A) (43) 12.8.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-88214 (22) 19.4.1991  
 (71) NIPPON SUISAN KAISHA LTD (72) SEIICHI TOKURA(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>. D01F9/00, A61L15/16, A61L17/00, C08J5/00, C08L5/00

**PURPOSE:** To obtain a squid chitin fiber having excellent strength, folding endurance, etc., by dissolving squid chitin separated from the cuttlebone of a squid in formic acid, subjecting the solution to freezing and thawing treatment to obtain a dope and extruding the dope through a nozzle into a non-solvent of the squid chitin.

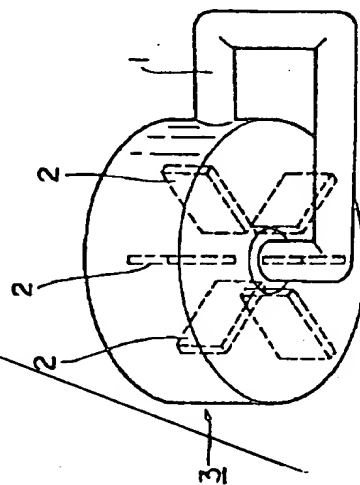
**CONSTITUTION:** Squid chitin separated from the cuttlebone of a squid, especially separated from the soft cuttlebone of a squid belonging to order Teuthoidea, division Mollusca is dissolved in formic acid. The formic acid solution is subjected to freezing and thawing treatment and the obtained dope is extruded into a coagulation liquid through a nozzle. The coagulation liquid is e.g. alcohols such as methanol and ethanol or ketones such as acetone and methyl ethyl ketone.

**(54) CARBON FIBER GROWN IN GASEOUS PHASE**

(11) 4-222227 (A) (43) 12.8.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 2-406112 (22) 25.12.1990  
 (71) NIKKISO CO LTD (72) MINORU HARADA(1)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>. D01F9/127, C01B31/02, D02J3/02

**PURPOSE:** To provide a carbon fiber grown in gaseous phase, originated from carbon fiber grown in nascent gaseous phase and giving a composite material having excellent mechanical properties when compounded to a matrix material such as plastics.

**CONSTITUTION:** The objective carbon fiber grown in gaseous phase has a diameter of  $\leq 5\mu\text{m}$ , a length of  $\leq 100\mu\text{m}$ , an average aspect ratio of 2-100 and rugged broken end. The carbon fiber having the above characteristics can be produced by breaking a carbon fiber grown in nascent gaseous phase by high impact force caused by the collision of small particles, etc.

**(54) PRODUCTION OF COILED CARBON FIBER**

(11) 4-222228 (A) (43) 12.8.1992 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-89350 (22) 29.3.1991 (33) JP (31) 90p.260889 (32) 29.9.1990  
 (71) CENTRAL GLASS CO LTD (72) SEIJI MOTOJIMA(3)  
 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>. D01F9/127, C01B31/02, C01B31/04

**PURPOSE:** To produce a coiled carbon fiber having a fiber diameter, an outer coil diameter and coil turns falling within respective specific ranges.

**CONSTITUTION:** A coiled carbon fiber can be produced by the gaseous phase thermal decomposition of a gas containing hydrocarbon gas or carbon monoxide gas at 300-1000°C in a system containing a transition metal and a compound of a group V element or a compound of group VI element. A coiled fiber essentially composed of carbon fiber having a fiber diameter of 0.05-5μm can be produced by this process in high efficiency. The outer diameter of the coil is 2-10 times the diameter of the fiber and the number of turns of the coil is 5-50 per 10μm outer diameter of the coil.

特開平4-222228

(43) 公開日 平成4年(1992)8月12日

|                           |         |         |     |        |
|---------------------------|---------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>3</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
| D 0 1 F 9/127             |         | 7199-3B |     |        |
| C 0 1 B 31/02             | 1 0 1 A | 7003-4G |     |        |
| 31/04                     | 1 0 2   | 7003-4G |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 5 頁)

|              |                 |          |   |
|--------------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号    | 特願平3-89350      | (71) 出願人 | 000002200<br>セントラル硝子株式会社<br>山口県宇部市大字沖宇部5253番地 |
| (22) 出願日     | 平成3年(1991)3月29日 | (72) 発明者 | 元島 栢二<br>岐阜県岐阜市福光東1丁目23-23                    |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平2-260889     | (72) 発明者 | 川口 雅之<br>山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内  |
| (32) 優先日     | 平2(1990)9月29日   | (72) 発明者 | 野崎 浩二<br>山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社宇部研究所内  |
| (33) 優先権主張国  | 日本 (J P)        | (74) 代理人 | 弁理士 坂本 栄一                                     |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コイル状炭素繊維の製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 一定範囲の繊維直径、外径、巻数のコイル状を呈する炭素繊維を製造する。

【構成】 遷移金属およびV 族の化合物もしくはVI族の化合物が存在する系内にて、炭化水素系ガスまたは一酸化炭素を含むガスを300～1000℃で気相熱分解させてコイル状炭素繊維を製造する。

【効果】 本発明の方法により、繊維直径が0.05～5 μmの本質的に炭素繊維からなるコイル状繊維で、コイル外径が繊維直径の2～10倍、巻数が10 μmあたり5/コイル外径(μm)～50/コイル外径(μm)の範囲のコイル状炭素繊維を効率よく製造できる。

図面代用写真



10 μm

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属およびV族の化合物もしくはVI族の化合物が存在する系内にて、炭化水素系ガスまたは一酸化炭素を含むガスを300～1000℃で気相熱分解させることを特徴とするコイル状炭素繊維の製造方法。

【請求項2】 遷移金属およびV族の化合物もしくはVI族の化合物が存在する系内にて、アセチレンを含むガスを300～1000℃で気相熱分解させることを特徴とする請求項(1)記載のコイル状炭素繊維の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は本質的に炭素からなるコイル状の繊維の製造方法に関する。炭素繊維は高温高強度複合材料の強化用原料として有用であり、種々応用されているが、本発明は特に、その形状がコイル状でスプリング特性を有し、マイクロメカニカル素子、クッション材、スイッチング素子、吸着剤、フィルター、電池の電極材料等として適用し得るコイル状炭素繊維の製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】炭素繊維としてはPAN系、ピッチ系等の有機繊維（前駆体）の炭化、黒鉛化処理によるものが一般的であるが、炭化水素の気相熱分解によって直接的に繊維を形成する方法も提案されており、従来要求された強度以外の導電性、熱伝導率あるいは吸着性等の種々の機能を利用した機能材料として注目されている。

【0003】この気相熱分解法による炭素繊維の製造法として特公昭51-33210号公報には炭化水素とキャリアガスの混合ガスを1030～1300℃に保持された炉芯管内に先ず100～1500cm/分の流速で導入し繊維成長の核を形成させ、次いで流速を10～30cm/分として繊維を成長させる方法が開示されている。このほかに効率的に炭素繊維を製造するための触媒に特徴を有するもの、あるいは触媒の分散方法の特徴とするもの等種々の提案がなされているが、コイル状の炭素繊維が得られた例はない。

## 【0004】

【問題点を解決するための手段】本発明者らは炭化水素の気相熱分解により炭素繊維を得る方法について検討の過程で特定の反応条件下では従来全く知られていなかったコイル状を呈する炭素繊維が得られることを見出し、特願平2-234853号として提案を行った。

【0005】その後、本発明者らはさらに効率よくコイル状炭素繊維を製造する方法について検討を行ったところ、先の発明の遷移金属が存在する系内で炭化水素系ガスを導入する際、上記化合物に加え、V族の化合物もしくはVI族の化合物を少量使用することによりより効率的に反応が進むことを見出し本発明に到達したものである。

【0006】すなわち本発明は、遷移金属およびV族の化合物もしくはVI族の化合物が存在する系内にて、炭化

水素系ガスまたは一酸化炭素を含むガスを300～1000℃で気相熱分解させることを特徴とするコイル状炭素繊維の製造方法、および上記製造方法の中でも特に炭化水素系のガスとしてアセチレンを使用することを特徴とするコイル状炭素繊維の製造方法を提供するものである。

【0007】本発明において用いる反応ガスとしては、一酸化炭素の他に炭化水素としてアセチレン、エチレン、プロピレン等の不飽和炭化水素、メタン、エタン、プロパン、ブタン等の飽和炭化水素等が使用でき、遷移金属の触媒作用の点等からアセチレンが最も好ましい。

【0008】上記した反応ガスを熱分解させる際、前もってV族の化合物もしくはVI族の化合物を含むガスを遷移金属を含む系内に流して加熱処理するか、または反応ガスと微量のV族の化合物もしくはVI族の化合物のガスを共存させることにより、より効率よくコイル状炭素繊維を製造することができる。

【0009】本発明で使用するV族の化合物もしくはVI族の化合物として、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、イオウ、セレン、テルル等の化合物が使用でき、該化合物として具体的にはPCl<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, PF<sub>3</sub>, PF<sub>5</sub>, RPH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>PH, P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, PR<sub>3</sub>, AsCl<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, AsF<sub>3</sub>, AsF<sub>5</sub>, AsR<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub>, SbF<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>, SbR<sub>3</sub>, BiCl<sub>3</sub>, BiH<sub>3</sub>, BiF<sub>3</sub>, BiF<sub>5</sub>, BiR<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, RSH, R<sub>2</sub>S, S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Se, RSeH, R<sub>2</sub>Se, Se<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, SeCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>Te, RTeH, R<sub>2</sub>Te, Te<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TeCl<sub>2</sub>（ただし、Rはアルキル基を示す。）で表わされる種々の化合物が挙げられるが、中でもリンまたはイオウの化合物が生成収率が高く好ましい。

【0010】これらのものを用いて前処理を行う場合は、前記した化合物を遷移金属が存在する系に導入した後、数分～数十分程度の短時間で処理を行うだけでよく、処理温度は炭化水素ガスの気相分解処理を行う温度と殆ど同じでよい。

【0011】また、反応ガスを熱分解させる際、V族の化合物もしくはVI族の化合物を少量共存させる方法も用いることができる。共存させる量をしては、系全体のガス量に対して数ppm～数百ppm程度がよく、余り多すぎる場合もコイル状の炭素繊維を得ることはできない。反応時間は、数十分～数時間程度でよい。

【0012】上記した系に、水素を混合して用いることもでき、この場合はモル比で10倍までの範囲が推奨されるが、より好ましくは1～5倍である。水素の添加により熱分解温度を制御することができ、その結果としてコイルの形状のコントロールができるものである。この範囲を越える場合には反応ガスの熱分解を抑制し過ぎることとなる。このほかにアルゴン、窒素、ヘリウム等の稀釈ガスを用いることも勿論可能であり、コイル形状のコントロールに有用である。稀釈ガスの量は原料炭化水素に対してモル比で10倍までの範囲が好ましく、より好ましくは1～5倍である。

【0013】反応温度は300～1000℃の範囲、より好ま

しくは400～900℃の範囲である。300℃より低いと原料ガスの種類、その他の反応条件にもよるが熱分解が起こらない。また1000℃を越えると得られる繊維は直線状となりコイル状の繊維は得られない。

【0014】反応圧力は200 mmHg～大気圧の範囲が好ましく、この範囲をはずれると反応の制御が困難となる。本発明においては反応系に上記V族の化合物もしくはVI族の化合物の他、遷移金属触媒が存在することが必要である。遷移金属としてはFe、Co、Ni、Cr、W、Ti、Nb、Mo等が挙げられ、またその合金であっても差し支えない。これらの遷移金属触媒が存在しない場合繊維化が困難である。

【0015】この金属触媒そのものを基板として用いることができ、この場合は表面を研磨することが好ましい。このほか前記金属あるいはその合金の微粒子を基板上あるいは反応系内に散布してもよい。

【0016】また、前記金属の有機化合物（例えばフェロセン等）を原料ガスとともに反応系内に導入し高温部で熱分解してもよい。さらに前記金属の塩（例えば硝酸鉄、塩化鉄等）の溶液等を基板上あるいは反応系内に塗布あるいは散布する等の手段を用いることもできる。

【0017】金属塩を散布した場合も、還元性雰囲気中で最終的には金属塩が金属に還元されるものと考えられ、水素をキャリアーガスとして流す方が好ましい。本発明の反応温度範囲内であってもより低温側においては、遷移金属触媒が反応系に粉末状に存在することが必要である。かかる手段により、より低温でコイル状炭素繊維を製造することができる。この理由については必ずしも定かではないが、粉末状の金属触媒が極めて活性が高く、この触媒作用により、より低温においても効率的な熱分解が進行し、コイル状化されるものと推定される。

【0018】本発明により得られる炭素繊維は、繊維直径が0.05～5μmの本質的に炭素繊維からなるコイル状繊維で、コイル外径が繊維直径の2～10倍、巻数が10μmあたり5/コイル外径(μm)～50/コイル外径(μm)の範囲のコイル状炭素繊維である。

【0019】本発明においては、原料ガスとしてホウ素源、窒素源、シリコン源となる各種のガスを混合添加することにより、繊維の成長を妨げることなく10wt%迄のB、N、Siを含有させることができる。

【0020】本発明のコイル状炭素繊維は従来、炭素繊維が用いられている種々の用途に応用できるものであるが、特にその形状に由来するスプリング特性を利用してマイクロメカニカル素子、クッション材、スイッチング素子、吸着剤、フィルター、電池の電極材料等として有用である。

【0021】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものでは

ない。

【0022】実施例1

内径40mm、長さ1000mmの石英管からなる熱CVD装置の中央150mmの間にNi粉末2.5gを散布し、アルゴンガスを流しながら昇温した。

【0023】炉内の温度が700℃になった時点で昇温をストップし、700℃に保持した。この系内にアルゴンガスに代り硫化水素ガスを1.7 cc/minで導入し、5分後にガスの導入を止めた。

10 【0024】さらにこの系に、アセチレンガス：50cc/min、アルゴンガス：50cc/minの条件で炉内混合ガスを導入し、1時間系内に流し続けた。炉内圧力は大気圧でおこなった。1時間反応後電気炉前方部Ni粉末上に析出した生成物は2.0gであり、生成物中に約50%のコイル状炭素繊維が含まれていた。

20 【0025】このコイル状炭素繊維の直径は0.1～2μmで長さ約200μm、アスペクト比100～2000、コイルの外径0.2～20μmで、いずれもコイル外径は繊維の直径の2～10倍の範囲であった。またコイルの巻数は10μm当りコイル外径(μm)の逆数の5～20倍の範囲であった。

【0026】実施例2

実施例1と同じ装置および同量のNi粉末を用い、硫化水素(H<sub>2</sub>S)を含有せしめたアセチレンおよび水素を原料とし、アルゴンガスをキャリアーガスとして反応管中央を750℃に加熱した炉内に導入した。それぞれのガス流量は次のとおりである。

【0027】硫化水素 ; 0.05cc/min

アセチレン ; 30cc/min

30 水素 ; 70cc/min

アルゴン ; 40cc/min

この時の全ガスに対する硫化水素の含有量は約350ppmとなる。炉内圧力は大気圧でおこなった。

【0028】2時間反応後、電気炉前方部のNi粉末上に(反応時520～750℃)3.2gの生成物が得られた。生成物は繊維状を呈し、その約40%がコイル状であった。このコイル状炭素繊維の直径は0.1～1μmで長さ約300μm、アスペクト比300～3000、コイルの外径0.5～20μmで、いずれもコイル外径は繊維の直径の5～20倍の範囲であった。またコイルの巻数は10μm当りコイル外径(μm)の逆数の5～30倍の範囲であった。

【0029】このコイル状繊維をメノウ乳鉢で粉砕して測定したX線回折図を第1図に示した。002回折線のピーク位置は2θで24.9°であり、半値幅が7°というかなり非晶質な炭素繊維である。またこのコイル状炭素繊維の繊維形状を示すSEM写真を第2図に示した。

【0030】実施例3

実施例1と同じ装置を用い、中央部に1000mm×20mm×3mmのNi基板を設置し、アセチレンを原料とし、硫化物としてはメチルメルカプタンを用いて反応を行った。

【0031】メチルメルカプタンの導入方法は、バッファタンクを用いてメチルメルカプタンをアルゴンガスで10000倍に希釈し、このガスとアセチレンを反応管中央を700℃に加熱した炉内に導入した。それぞれのガス流量は次のとおりである。

【0032】アセチレン:50cc/min

アルゴン:15cc/min

この時の全ガスに対するメチルメルカプタンの含有量は、約80ppmとなる。炉内圧力は大気圧でおこなった。

【0033】30分反応後、電気炉前方部(650~700℃)に3.0gの生成物が得られた。生成物のほとんどはコイル状炭素繊維であった。このコイル状炭素繊維の直径は0.5~1μmで長さ約1000μm、アスペクト比1000~2000、コイルの外径1~10μmで、いずれもコイル外径は繊維の直径の2~10倍の範囲であった。またコイルの巻数は10μm当りコイル外径(μm)の逆数の5~30倍の範囲であった。

【0034】このコイル状繊維はX線回折によりかなり非晶質な炭素繊維であることを確認した。実施例4実施例1と同じ装置およびNi粉末3.0gを用い、三塩化リン(PCl<sub>3</sub>)を含有せしめたアセチレンおよび水素を原料とし、アルゴンガスをキャリアガスとして反応管中央を700℃に加熱した炉内に導入した。それぞれのガス流量は次のとおりである。

【0035】三塩化リン:0.05cc/min

アセチレン:30cc/min

水素:70cc/min

アルゴン:40cc/min

この時の全ガスに対する三塩化リンの含有量は約350ppmとなる。炉内圧力は大気圧でおこなった。

【0036】2時間反応後、電気炉前方部のNi粉末上に4.0gの生成物が得られた。生成物は繊維状を呈し、その約80%がコイル状であった。このコイル状炭素繊維の直径は0.2~1μmで長さ約200μm、アスペクト比200~1000、コイルの外径0.4~10μmで、いずれもコイル外径は繊維の直径の2~10倍の範囲であった。またコイルの巻数は10μm当りコイル外径(μm)の逆数の3~30倍の範囲であった。

【0037】実施例5

実施例1と同じ装置およびNi粉末3.5gを用い、三フッ化リン(PF<sub>3</sub>)を含有せしめたアセチレンおよび水素を原料とし、アルゴンガスをキャリアガスとして反応管中央を800℃に加熱した炉内に導入した。それぞれのガス流量は次の通りである。

【0038】三フッ化リン:0.09cc/min

アセチレン:30cc/min

水素:70cc/min

アルゴン:40cc/min

この時の全ガスに対する三フッ化リンの含有量は約640ppmとなる。炉内圧力は大気圧でおこなった。

【0039】2時間反応後、電気炉前方部のNi粉末上に3.8gの生成物が得られた。生成物は繊維状を呈し、その約20%がコイル状であった。このコイル状炭素繊維の直径は0.1~1μmで長さ約200μm、アスペクト比200~2000、コイルの外径0.2~10μmで、いずれもコイル外径は繊維の直径の2~10倍の範囲であった。またコイルの巻数は10μm当りコイル外径(μm)の逆数の5~50倍の範囲であった。

【0040】実施例6

実施例1と同じ装置およびNi粉末3.5gを用い、三塩化リンを含有せしめたアセチレンおよび水素を原料とし、アルゴンガスをキャリアガスとして反応管中央を800℃に加熱した炉内に導入した。それぞれのガス流量は次の通りである。

【0041】三塩化リン:0.01cc/min

アセチレン:30cc/min

水素:70cc/min

アルゴン:40cc/min

この時の全ガスに対する三塩化リンの含有量は約70ppmとなる。炉内圧力は大気圧でおこなった。

【0042】2時間反応後、電気炉前方部のNi粉末上に4.0gの生成物が得られた。生成物は繊維状を呈し、その約40%がコイル状であった。このコイル状炭素繊維の直径は0.1~1μmで長さ約300μm、アスペクト比300~3000、コイルの外径0.2~10μmで、いずれもコイル外径は繊維の直径の2~10倍の範囲であった。またコイルの巻数は10μm当りコイル外径(μm)の逆数の5~50倍の範囲であった。

【0043】

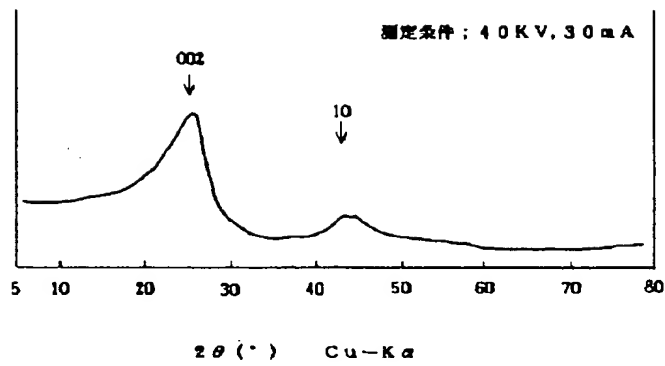
【発明の効果】本発明の製造方法によれば、コイル状を呈する炭素繊維を効率よく製造でき、得られたコイル状炭素繊維は、高温高強度複合材料、高温・腐食性雰囲気下でスプリング特性が要求されるマイクロメカニカル素子やクッション材として有用であり、また、炭素繊維の導電性を利用して、伸縮時の接触断面積の変化により流れる電流値を制御するスイッチング素子等としても応用でき、さらに吸着剤、フィルター、電池の電極材料等としても有用である。

【図面の簡単な説明】

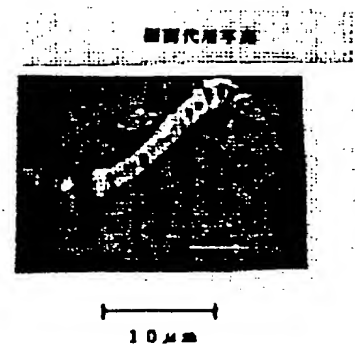
【図1】本発明のコイル状炭素繊維のX線回折図を示す。

【図2】本発明のコイル状炭素繊維の形状を示すSEM写真である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 喜田 康  
 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント  
 ラル硝子株式会社宇部研究所内